

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—78073

⑤ Int. Cl.³
C 09 D 5/18
7/12

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J
6958—4 J

④ 公開 昭和55年(1980)6月12日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑤ 耐熱塗料

大阪市西淀川区千船2丁目14番
16号株式会社ナード研究所内

⑥ 特 願 昭53—152871

⑦ 発 明 者 井沢登一郎

⑧ 出 願 昭53(1978)12月9日

松戸市小金原7丁目25番26号

⑨ 発 明 者 水谷豊信

⑩ 出 願 人 大竹碍子株式会社

瀬戸市西松山町221の10

瀬戸市萩殿町9番地

⑪ 発 明 者 片坂明郷

⑫ 出 願 人 株式会社合成化学研究所

大阪市西淀川区千船2丁目14番

東京都千代田区四番町5番地9

16号株式会社ナード研究所内

⑬ 代 理 人 弁理士 鳥居静雄

⑭ 発 明 者 伊東興一

明 細 書

1. 発明の名称 耐熱塗料

2. 特許請求の範囲

1 少くとも、シリコン樹脂とデビトロ化した
マイカガラスとを配合して成る耐熱塗料。

2 耐熱塗料はフッ素金雲母を含有して成る特許
請求範囲第1項記載の耐熱塗料。

3 耐熱塗料は天然層状構造鉱物を含有して成る
特許請求の範囲第1項又は、第2項記載の耐熱
塗料。

4 耐熱塗料はガラスフリットを含有して成る特
許請求範囲第1項、第2項又は第3項記載の耐
熱塗料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高温領域でデビトロ状セラミック
質皮膜を形成することのできる耐熱塗料に関す
るものである。

従来 300℃以上の高温域において使用ができ
る耐熱塗料として、ビヒクルにシリコン系樹
脂を用い、これに熱的特性改善のための各種の

無機質粉末を添加した組成物が知られている。
無機質粉末の種類としてはアルミニウム、亜鉛
のような金属粉末、天然霞母、タルク、モンモ
リロナイトのような天然層状構造鉱物、その他炭
素、炭化物、窒化物、硼化物、けい化合物、
金属酸化物、ガラス質物のようなセラミック質
物がある。

こうした従来のシリコン樹脂と無機質粉末
との組合わせにおいて、耐熱性の向上に一応の
効果は認められるが、この場合上記無機質粉末
の配合が30%以上になると、被塗接体に形成
される塗膜の通性として脆弱化する。とくに塗
膜が用途のうえで400℃以上の温度の加熱を受
ける場合、ビヒクルであるシリコン樹脂はその
成分中の有機成分が揮散してシロキサン構造
(Si—O—Si—O)の無機質物に移行するが、この間
シロキサンの結合力は弱く、配合された前記無
機質粉末とは同等の結合反応も起きないので、
塗膜強度が低下して強固なクラックが発生し、
さらに500℃以上になると白炭化や剥離等の劣

化現象があらわれ、耐熱塗膜の性能を失うようになる。

こうした劣化現象の改善法として低融点から再融点にいたるガラスフリットを添加し、シリコーン樹脂のシロキサン化する温度領域(300℃～500℃)でガラスフリットの軟化融解により塗膜の劣化を防ぐ方法が知られている。しかしこの方法による結合の母材はガラス質マトリックスによるものであるため、無機物粉末とのぬれ性、塗膜塗布時の膨張係数差、冷熱の繰返しによるクリープ等が原因となり、ストレスが発生して塗膜は経時的に劣化するようになる。

本発明は上記した従来の耐熱塗料の欠点を改善したもので、少なくとも、シリコーン樹脂とデビトロ化したマイカガラス(以下これをマイカガラスと略称する)とを配合して成る耐熱塗料を特徴とするものである。

本発明はシリコーン樹脂とそれが分解する高温域におけるデビトロ化したマイカガラスとのセラミック化反応により、デビトロセラミック質塗膜

-3-

く、この組成以外のフッ素雲母の成分の溶融体に比べてマイカ結晶の生成がしにくく、過冷却により容易に100%から5%付近までのガラスとなるという特徴をもっている。

本発明において、半融状態で強アルカリ性であるマイカガラスは、シロキサンのような非晶質の SiO_2 分を溶解してガラス化する作用と、600℃付近より揮散する少量のフッ化物、 KF 、 SiF_4 等のガスが SiO_2 の溶融点を低下させる作用とが協同して、900℃付近よりマイカガラスとシロキサンとの焼結が始まる。またマイカガラスは、多くのフッ素雲母や天然雲母等の膨張係数が $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以上であるのに対して $4 \sim 5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であるから、マイカガラスの配合された塗膜では急熱急冷に対してストレスが少く損傷を起さない。

本発明においてはシロキサンとマイカガラスとのセラミック化反応を安定に行なわせるとともに、低温域域での塗膜の可塑性や高温域域での熱的特性を向上させるため、シリコーン樹脂とマイカガラスとの配合物に、フッ素金雲母又は金雲母、白

-5-

特開昭55-78073(2)

を形成し、長期間にわたる高湿環境で冷・熱を繰返しても損傷を起こすことがない耐熱塗料を提供しようとするもので、この場合セラミック反応はシロキサンとマイカガラスとの固相体反応であり、従来の天然雲母とシロキサンとガラスフリットとによって形成される単なるガラス被覆塗膜とは本質的に異なるものである。

デビトロ化したマイカガラスは、 $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{SiO}_2$ 組成による物質で、たとえば $0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 1.5\text{MgO} \cdot \text{MgF}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$ のモル比で配合したバッチを少なくとも1300℃以上で溶融し、その溶融体を急冷することによって得られる。たとえば1400℃の溶融体を10～20分で1000℃まで冷却すると、その焼塊の質によっても異なるが、ガラス中に70～80%のカリ四ケイ素雲母 $[\text{KMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2]$ を析出したデビトロセラミックスが得られる。そしてこのデビトロセラミックスは冷却速度が早い程ガラス成分比は多くなる。

マイカガラスはカリ四ケイ素雲母結晶を析出したセラミックスであるので、溶融体は粘度が大きい

-4-

雲母、パーミキュライトのような天然の層状構造鉱物を添加するのが好ましい。

即ち、上記したシロキサンとの焼結を600℃位から行なわせることができるマイカガラスは、焼結性にすぐれてはいるが、比較的劈開性が小さい。そこでアスペクト比の大きいフレークが塗膜内で被塗被物表面と平行に且つ重なり合って連続する組織を形成するようにする。

フッ素金雲母はフッ素雲母の代表的な品種であり、結晶性が高く、劈開性が発達しており、粉砕によりアスペクト比50～100程度の良好なものが容易に得られる。そしてマイカガラスとは1100℃付近より固相体反応で固相体を形成しセラミックス化する。これはマイカガラスの半融状態で起きるセラミック化であるので、塗膜は流動せず安定している。また天然雲母等も良好なアスペクト比のフレークが容易に入手でき、塗膜に可塑性を付与するとともに、高温域においてマイカガラスとシロキサンとの間で生成するガラス被覆より塗膜組織内で他の成分と融着する。そしてへき開が

-6-

良好に行われる天然層状構造鉱物なら、金雲母、白雲母、パーミキュライトをはじめ他の品種のものも使用でき、これらは単独でもフッ素金雲母との併用でも効果上変るところはない。

さらに、本発明においてはシリコーン樹脂とマイカガラスとの配合物にガラスフリットを添加することが、好ましい。即ちガラスフリットの添加はセラミック化の過程において、シリコーン樹脂のシロキサン化が始まる350℃より、マイカガラスとシロキサンの分解が始まる900℃付近までの加熱のクラックの発生や剝離を防ぐとともに、900℃以上ではフッ素金雲母^{フッ素}シロキサン系のセラミックス化反応に参加し、デビトロ形式のセラミック皮膜を形成することである。

ガラスフリットの種類としては硼酸塩、硼けい酸塩、^{（イ）酸塩}、^{（ロ）酸塩}等が使われる。これらのガラスフリットには軟化点が350℃から900℃位のものがあり、塗膜の使用温度領域や被塗物の材質等により適宜選択する。

マイカガラスは半融状態より硬い酸塩、りん酸

-7-

時は可撓性を保持し、極端な温度変化たとえば火災、溶融金属飛沫やアークが触れるような無機繊維布衣の塗装にはシリコーンゴム系のものが、また熱硬化処理のできない大きな被塗体たとえば、船舶、内燃機関、噴射エンジン等の不燃化塗料には常温性の他の樹脂とのコールドブレンド型のものが、また使用温度が500℃以上あって始めから本発明のセラミック化反応が行なわれたものを使うような用途ではシロキサン成分の多いシリコーン樹脂を使用する。

本発明の配合組成は、シリコーン樹脂（固型分換算）5～90%、マイカガラス95～10%の組合せを基本とし、これにフッ素金雲母、天然層状構造鉱物、ガラスフリット等を適宜選択して添加するものである。そしてこの組成のほか、着色顔料、体質顔料、金属粉末を~~加えることも~~は塗膜物性を損わない範囲で適宜加えられる。

以上説明したように本発明による耐熱塗料は、常態よりシリコーン樹脂の分解する温度までの用途にとどまらず、さらに1000℃までの高温度

-9-

域とは相互に融合して界面に新しいガラスを形成する。そしてこの融合ガラスより冷却時カリ四ケイ素雲母の微結晶が析出する。これはいわゆるデビトロセラミックスの形成過程と同様のものである。もちろんフッ素金雲母や天然雲母等とも新しく形成された融合ガラスは密接に融着する。このようにして形成されるセラミック皮膜は、弾性の大きい、アスペクト比の良好なフレークの均質な重なり合いを、デビトロ質のガラスが結合マトリックスとなって緻密でしかも被塗体と強力に結合した組織としたものである。耐熱性であり且つ冷熱サイクルに対してすぐれた耐久力をもつものである。

本発明に用いられるシリコーン樹脂の種類はストレートシリコーン、変性シリコーン或はコールドブレンド型のもののどれが用いられてもよい。しかしその場合、最終的にセラミック反応に参加するシロキサン成分を樹脂以外の無機質物の1/20以上含有することが好ましく、その外の原料等は塗料の使用条件により選択される。すなわち常温

-8-

領域でも使用できる。この場合組成成分のシロキサンとマイカガラスとの固溶体形成を基本反応とし、これにフッ素金雲母や天然層状構造鉱物、さらにはガラスフリットの加ったデビトロ質ガラスを結合マトリックスとしたセラミック皮膜が被塗体上に形成されるもので、その皮膜は弾性フレークの重り合った組織であり、可撓性、耐衝撃性および長期にわたる冷熱サイクルにすぐれた耐久力をそなえている。

つぎに本発明の耐熱塗料の製造例を示す

例 1

マイカガラス：0.5K₂O・1.5MgO・1.1MgF₂・4SiO₂の配合を1450℃～1500℃で溶融し、溶融体を空気中で1000℃までを20分で冷却し、K₂Si₂F₇(Si₄O₁₀)F₂の結晶約80%とガラス質20%の合成塊を得、これを粉砕して原料に供した。

重量比で、シリコーン樹脂（信越化学製KR275）を固型分換算で30%、マイカガラス（325メッシュパス）58%、酸化亜鉛6%、顔料セラミックブラック4%、ノニオン系分散剤1.5%及びオク

-10-

チル酸亜鉛 0.5 % の組成物を 100 部とし、溶媒キ
ンレン 300 部の比率による塗料を調製した。

この塗料を $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ の鉄板の片
面に塗装し、約 60 分間風乾し、ついで温度 180
℃で 30 分間加熱して硬化させ、0.15 mm 厚の塗膜
を得た。これを 200℃から 500℃まで 60 分、500
℃から 900℃まで 30 分、900℃で 30 分の温度条
件で加熱した。得られた塗膜は灰黒色の平滑面を
持ったセラミック質皮膜であった。これを常温か
ら 400℃の電気炉中に入れて 10 分保持した後、
空気中に取り出し、10 分間放冷して 1 サイクル
とする冷熱試験を 20 回繰り返したが塗膜には損
傷はなかった。

例 2

マイカガラス：例 1 と同じものを使用する。

フッ素塗膜母：フッ素金雲母をボールミルで 48
時間湿式粉砕し、水確をした後 200 メッシュパス
のものを採取した。このものは平均粒径 58 μm
であり、電子顕微鏡写真による観察によればアス
ベクト比が 50 ～ 100 の範囲であった。

-11-

度に折り曲げても折目はつかなかった。このテ
ープで耐火電線（架橋ポリエチレン電線 22mm）10 本
をまとめてテープで 3 重無きに結束して、ブンゼ
ンバーナーでテープ面が 900 ～ 1,000℃位の温度
になるように加熱したが、A、B いづれの塗膜も
不燃性で加熱部はセラミックス状の殻皮が形成さ
れていた。

例 3

マイカガラス及びフッ素金雲母は例 2 と同一のも
のを使用した。

(A) 重量比で、シリコーン樹脂（信越化学製 KIR-
275）を固型分換算で 30 %、マイカガラス 325 メッ
シュパス 25 %、フッ素金雲母 200 メッシュパス
25 %、リン酸塩フリット（軟化温度 650℃）200
メッシュパス 15 %、分散剤 1 % 及び塗装改良剤
1 % の組成物を 100 部とし、これに溶剤として
250 部の 1,1,1-トリクロルエチレンが配合され
た塗料を調製した。

この塗料を $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ の鉄板の片
面に塗装し、30 分間風乾した後、180℃で 30 分

-13-

特開昭 55- 78073(4)

天然珪母：カナダ、ケベック州産スズオライト
（フロゴバイト系）200 メッシュパス、平均粒径

47 μm であり、電子顕微鏡写真の観察によればアス
ベクト比は 60 ～ 120 の範囲であった。

(A) 重量比で、シリコーン樹脂（信越化学製 KIR-
2038）固型分換算で 30 %、マイカガラス 325 メッ
シュパス 36 %、フッ素金雲母 200 メッシュパス
20 %、酸化亜鉛 7 %、顔料フタロシアニンブル
ー 5 %、分散剤 1 % 及び塗装改良剤 1 % の組成物
を 100 部とし、これに溶剤として 250 部の 1,1,1-
トリクロルエチレンが配合された塗料を調製した。

(B) 上記 (A) の組成中、フッ素金雲母分を天然珪母
200 メッシュパス 20 % で置き換えたもので、そ
の他の組成は (A) と同じものである。

この塗料 A 及び B を電気絶縁用ガラスクロス
（JIS H3414）ECG 30A（平織肉厚 0.3 mm）の片
面に 400g/m² の重量でそれぞれ塗布し、30 分風
乾した後 180℃で 30 分間加熱して硬化させ、厚さ
0.27 mm の塗膜を形成させて、耐火電線の集束用テ
ープの試料とした。A 及び B の塗装テープは 180

-12-

間加熱し硬化させて 0.15 mm の塗膜を得た。この鉄
板を電気炉中で 200℃から 500℃まで 60 分、500
℃から 900℃まで 30 分、900℃で 30 分の温度条
件で加熱した。鉄板上の塗膜は乳白色の結晶状の
セラミック皮膜であった。これを 500℃に保持し
た電気炉中に入れ、10 分間加熱した後、空気中
に取り出し 10 分間放冷して 1 サイクルとする冷
熱試験を 20 回繰り返したが塗膜に損傷はなかった。

(B) 重量比でエポキシ変性シリコーン樹脂（信越
化学製 S1001）を固型分換算で 40 %、マイカガ
ラス 325 メッシュパス 20 %、天然珪母 325 メッ
シュパス 15 %、矽けい酸質（無鉛）フリット
（軟化温度 550℃）15 %、セラミックブラック
325 メッシュパス 8 %、分散剤 1 % 及び塗装改良
剤 1 % の組成物を 100 部とし、これにキンレンと
MIBK の混合溶剤（7 : 3）250 部が配合された
塗料を調製した。この塗料を $200\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 2\text{ mm}$
の銅板の片面に塗装し、2 時間風乾した後、温
度 150℃で 30 分間加熱して硬化させた。この塗
膜面を 550 ～ 600℃になるようにガスバーナーで

-14-

特開昭55- 78073(S)

30 分間加熱して黒色のセラミック皮膜を形成
させた。これをセラミック皮膜面が常時 300 ～
350 ℃になるようにガス炉で加熱し、それを 300
時間継続したが皮膜にはクラック、剝離等の損傷
は起きなかった。

代理人 鳥 居 静 雄 印
通

DERWENT-ACC-NO: 1980-52610C

DERWENT-WEEK: 198304

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat-resistant coating compsn.
contg. silicone resin and
dehydrated mica glass

INVENTOR: ITO K; IZAWA T ; KATASAKA M ; MIZUTANI
T

PATENT-ASSIGNEE: GOSEI KAGAKU KENKYUSHO[GOSEN] ,
OTAKE GAISHI KK[OTAKN]

PRIORITY-DATA: 1978JP-152871 (December 9, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 55078073 A	June 12, 1980	JA
JP 82061296 B	December 23, 1982	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 55078073A	N/A	1978JP- 152871	December 9, 1978

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
-------------	-----------------

CIPP	C09D5/18 20060101
CIPS	C09D183/04 20060101
CIPS	C09D7/12 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55078073 A

BASIC-ABSTRACT:

Paint compsn. contains (a) silicone resin, and (b) dehydrated mica glass. Paint can be used at high temp. ?1000 degrees C, and dehydroceramic film is formed by ceramic forming reaction of silicone resin with dehydrated mica glass at a high temp., at which silicone resin is decomposed. Ceramic film formed on a body to be coated has a texture in which elastic flakes stack and has excellent flexibility, thermal impact resistance and durability against cooling-heating cycle.

Specifically dehydrated mica glass has compsn. of $K_2O-MgO-MgF_2-SiO_2$ and is obtd. by melting a batch with molar compsn. of 0.5 K_2 0.1 $MgO.MgF_2.4SiO_2$ at 1300 degrees C and quenching the melt. When the melt at 1400 degrees C is cooled to 1000 degrees C in 10-20 min., dehydroceramic in which 70-80% of potash tetra silicon mica, $KMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ is deposited in glass can be obtd.

TITLE-TERMS: HEAT RESISTANCE COATING COMPOSITION
CONTAIN SILICONE RESIN DEHYDRATE
MICA GLASS

DERWENT-CLASS: A26 A82 G02 L02

CPI-CODES: A06-A00E1; A08-R06; A12-B01C; G02-A01A; L02-G06;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0045 0057 0205 0211 0228 0231
1306 2199 2207 2218 2600 2617
2628 2669 2718 2792

Multipunch Codes: 03& 04- 05- 06- 10& 15- 18& 229
250 308 310 331 360 38- 42- 477
504 541 551 556 560 566 656 721
724 03& 04- 05- 06- 10& 15- 18&
229 250 308 310 331 360 38- 42-
477 504 541 551 556 560 566 656
721 724

PTO 09-0355

CC=JP
DATE=19800612
KIND=KOKAI
PN=55078073

HEAT-RESISTANT COATING
[TAINETSU TORYOU]

TOYONOBU MIZUTANI et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. OCTOBER 2008
TRANSLATED BY: SCHREIBER TRANSLATION, INC.

PUBLICATION COUNTRY	(10):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	55078073
DOCUMENT KIND	(12):	KOKAI
PUBLICATION DATE	(43):	19800612
APPLICATION NUMBER	(21):	53-152871
APPLICATION DATE	(22):	19781209
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C 09 d 5/18 7/12
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTOR(S)	(72):	Toyonobu Mizutani Akisato Katasaka Kouichi Itoh Touichiro Izawa
APPLICANT(S)	(71):	Ohtake Glass K.K. Synthetic Chemical Laboratories
DESIGNATED CONTRACTING STATES	(81):	
TITLE	(54):	Heat-Resistant Coating
FOREIGN TITLE	[54A]:	Tainetsu Toryou

Specification

1. Title of Invention

Heat-Resistant Coating

2. Scope of Claims

1. A heat-resistant coating comprised of at least a silicone resin and devitrified mica glass.

2. A heat-resistant coating according to Claim 1, which coating contains fluorine gold mica.

3. A heat-resistant coating according to Claim 1 or 2, which coating contains a mineral with a naturally layered structure.

4. A heat-resistant coating according to Claim 1, 2 or 3, which coating contains glass frits.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention pertains to heat-resistant coating capable of forming devitrified ceramic film in a high temperature range.

Compositions employing a silicone resin as a vehicle and various inorganic powders added thereto to improve thermal characteristics have heretofore been known as heat-resistance coatings at higher temperatures of no less than 300°C. The types of inorganic powders used include powders of such metals as aluminum and zinc; such naturally

illegible minerals as natural mica, talc, and montmorillonite; and such other ceramic substances as carbon, carbides, nitrides, borides, silicates, metal oxides, and hyaline substances.

While such heretofore used combinations of silicone resins and inorganic powders are somewhat effective in increasing heat resistance, inorganic powder content of 30% or more causes a decline in the faculty of the coating film formed on the object to be coated. In particular, heating the coating to a temperature of 400°C or higher for application reasons results in the sublimation of the organic components of the silicone resin serving as the vehicle evaporate, and while said components transition into an inorganic substance with a siloxane structure (Si-O-Si-O), the siloxane bonds are weak during this period and no bonding whatsoever occurs with the aforementioned inorganic powders; hence, the coating film strength declines, resulting in the formation of minute cracks. Further, such degradation as chalking and peeling occur at temperatures of 500°C and

/2

higher, resulting in the loss of performance as a heat-resistant coating film.

A known method for improving on the degradation

phenomenon involves adding glass frits, having melting points ranging from low to high, and preventing the degradation of coating films through the softening and fusing of glass frits in the temperature range wherein silicone resins transition into siloxanes (300°C ~ 500°C). However, because the bonding *illegible* according to this method is dependent on hyaline matrix, such factors as the wettability with inorganic powders, difference in expansion coefficient with the object to be coated, and creeping due to repeated cooling and heating cause stress, resulting in the degradation of the coating film over time.

The present invention improves on the aforementioned problems presented by conventional heat-resistant coating and is characterized by comprising at least a silicone resin and devitrified mica class (hereinafter abbreviated as "mica glass").

The present invention seeks to form a devitrified ceramic coating film by ceramifying a silicone resin with devitrified mica class at a high temperature at which the resin decomposes, thereby providing a heat-resistant coating that is not damaged by repeated heating and cooling over extended period in the *illegible* range, and, the ceramification reaction in this case being a solid phase reaction between siloxane and mica glass, said coating film

is basically different in nature from the simple conventional glass fusion coating film formed from natural mica, siloxane, and glass frits.

Devitrified mica glass is a substance with the composition $K_2O-MgO-MgF_2-SiO_2$ that is obtained by melting a batch with a molar ratio of 0.5 K_2O :1.5 MgO : MgF_2 :4 SiO_2 at a temperature of 1300°C or higher. For example, when a 1400°C melt is cooled to 1000°C in 10 ~ 20 minutes, 70 ~ 80% of devitrified ceramic comprising precipitated potassium tetra silicon mica $[KMg_{2.5}(Si_4)_{10}F_2]$ can be obtained in the glass, though the amount varies depending on the size of the *illegible* cluster. The ratio of said vitrified ceramic to the glass components increases as the cooling rate increases.

Since mica glass is a ceramic formed by the precipitation of potassium tetra silicon mica crystals, the melt thereof is characterized by the fact it is less inclined to generate mica crystals compared to melts comprising fluorine mica of other compositions, and that over-cooling easily results in the formation of 100% to about 5% glass.

In the present invention, the sintering of mica glass and siloxane is caused to start at about 900°C the joint action of the half melted and strongly alkaline mica to

melt and vitrify non-crystalline SiO_2 and of the small amount of gas comprising such substances as evaporated fluorides, KF , and SiF_4 , to lower the melting point of SiO_2 . Further, because the expansion coefficient of mica glass is $4 \sim 5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ as opposed to the $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ or higher of numerous other fluorine, natural and other types of mica, coating films containing mica glass are not stressed much by rapid heating and cooling and, therefore, are not damaged.

In the present invention, it is desirable to add a fluorine gold mica or gold mica, white mica, or such naturally layered minerals as vermiculite to the formulation comprising silicone resin and mica glass in order to stably conduct the ceramification reaction of siloxane and mica glass and to improve the flexibility of the coating film in the low temperature range as well as the thermal characteristics thereof in the high temperature range.

This is to say that the aforementioned mica glass, which can be sintered with siloxane from about 600°C , has relatively little cleavability although it excels in sinterability. Hence, the coating film is formed so that the structure thereof is such that the flakes with larger aspect ratios are overlap with each other and are parallel

with the surface of the object to be coated.

Fluorine gold mica being a typical fluorine mica that has high crystallinity and high cleavability, those of a satisfactory aspect ratio of about 50 ~ 100 are easily obtainable by pulverization. Through a solid reaction, mica glass begins to form a solid solution and ceramifies from about 1100°C. Since this ceramification takes place when the mica glass is in a half-melted state, the coating film does not flow and is stable. Flakes with satisfactory aspect ratios are also easily obtainable from natural and other mica, and they impart flexibility to the coating film as well as *illegible* with the other components within the coating film composition due to the glass *illegible* solution produced between mica glass and siloxane at high temperatures. Any naturally layered mineral that can be

/3

cleaved satisfactorily may be used, examples of which include gold mica, white mica, vermiculite and other types of minerals, and the effect thereof does not change regardless of whether they are used alone or in combination with fluorine fold mica.

In the present invention, it is desirable to add glass frits to the composition comprising silicon and mica glass. This is to say that the addition of glass frits prevents

the peeling of and the occurrence of cracks in the coating film at temperatures from 350°C, when the silicone resin begins to form siloxane, to about 900°C, when siloxane begins to turn into a solid solution, as well as take part in the ceramification reaction of the fluorine mica and the siloxane series at a temperatures of 900°C and higher, thereby forming a devitrified ceramic coating film.

Examples of the types of glass frits used include borates, borosilicates, *illegible*, and sulfosilicates. The softening points of these glass frits range from 350°C to about 900°C and may be selected as necessary, depending on such factors as the temperature range at which the coating film is to be used and the material comprising the object to be coated. Mica glass mutually fuses with borates and phosphates from when it is in a half-melted state. It is from this fused glass that potassium tetra silicon precipitates out during cooling. This is similar to the formation process of the so-called devitrified. Of course, the newly formed fused glass fusion bonds closely also with fluorine gold, natural, and other mica. Because a ceramic coating film thus formed has a composition wherein the homogeneous overlap of flakes with high flexibility and satisfactory aspect ratios are closely and strongly bonded with the object to be coated with the devitrified glass

serving as the bonding matrix, it is heat resistant and has excellent heat-cool cycle endurance.

As regards the type of silicone resin used in the present invention, any of straight silicon, modified silicon, and cold blended types may be used. However, the content of the siloxane that ultimately participates in the ceramification reaction is desirably no less than 1/20 of inorganic substances other than the resin, and other *illegible* are selected depending on the conditions of use for the coating. This is to say that silicon rubbers are used for application on inorganic *illegible* cloth that maintains flexibility at ambient temperatures and is exposed to extreme temperature changes (e.g., coming into contact with sparks of fire, droplets of molten metal, and arc), cold blends with other *illegible* resins are used in fireproofing coating for large objects that cannot be subjected to thermal curing treatment (e.g. ships, internal combustion *illegible*, and *illegible*), and silicone resins with a high siloxane content are used in such applications where the use temperature is 500°C or higher and those that have undergone the ceramification reaction according to the present invention are used from the beginning.

The formulation composition of the present invention is based on combinations of 5 ~ 90% silicon resin (solid base)

and 95 ~ 10% mica glass, to which fluorine gold mica, naturally layered minerals, glass frits, and other substances are added. Color pigments, extender pigments, and metal powders may be added to the composition as needed to the extent they do not undermine the coating film characteristics.

As explained above, the heat resistant coating according to the present invention is not limited to use in temperatures ranging from ambient temperatures to temperatures at which silicone resins decompose, it can also be used in high temperature ranges of up to about 1000°C. In this case, the basic reaction involves the formation of a solid solution of siloxane and mica glass comprising the composition; a ceramic coating film having devitrified glass matrix containing glass frits is formed on the object to be coated; and said coating film has a composition wherein flexible flakes overlap and is equipped with flexibility, heat resistance, shock resistance, and endurance against heating-cooling cycles repeated over prolonged period.

Working examples of heat-resistant coating according to the present invention are shown hereinbelow.

Example 1

Mica Glass: A 0.5 K₂O:1.5 MgO:L1MgF₂:4 SiO₂ formulation was

melted at 1,450°C ~ 1,500°C, the melt was cooled in air to 1,000°C in 20 minutes, a synthetic clump containing approximately 80% of $\text{KMg}_{2.5}(\text{Si}_4)_{10}\text{F}_2$ crystals and 20% of glass was obtained, and said clump was pulverized for use as raw material.

A coating was prepared with, on the basis of weight, 300 parts of xylene as the solvent and 100 parts of a composition comprising 30% silicone resin (solid basis; KR275 of Shin Etsu Chemical Co., Ltd.), 58% mica glass that passed through a 325 mesh, 6% zinc oxide, 4% black pigment ceramic, 1.5% non-ion dispersing agent, and 0.5% zinc octylate.

/4

Said coating was applied on one surface of an iron sheet 100 mm x 100 mm x 1.5 mm in size, blow dried for approximately 60 minutes, and subsequently cured by heating at 180°C for 30 minutes to obtain a coating film 0.15 mm in thickness. It was heated from 200°C to 500°C in 60 minutes, from 500°C to 900°C in 30 minutes, and at 900°C for 30 minutes. The coating film obtained was a ceramic film having a smooth surface and grayish black in color. A heating-cooling test was performed, wherein placement in a 400°C electric furnace for 10 minutes, removal therefrom into air, and cooling as is for 10 minutes constituted one

cycle. Although the test was repeated for 20 cycles, no damage was observed on the coating film.

Example 2

Mica Glass: The same one as in Example was used.

Fluorine Gold Mica: Fluorine gold mica was wet milled in a ball mill for 48 hours, water *illegible*, and said mica that passed through a 200 mesh was collected. The average particle diameter of the mica was 58 μ , and the aspect ratio in the 50 ~ 100 range according to the observation of an electron micrograph.

Natural Mica: Tinolite (a phlogopite) from Quebec, Canada that passed through a 200 mesh. The average particle diameter was 47 μ , and the aspect ratio in the 60 ~ 120 range according to the observation of an electron micrograph.

(A) A coating was prepared with, on the basis of weight, 250 parts of 1,1,1-trichlorethylene as the solvent and 100 parts of a composition comprising 30% silicone resin (solid basis; KR-2038 of Shin Etsu Chemical Co., Ltd.), 36% mica glass that passed through a 325 mesh, 20% fluorine gold mica that passed through a 200 mesh, 7% zinc oxide, 5% phthalocyanine blue pigment, 1% dispersing agent, and 1% coating film modifier.

(B) Of the composition in (A) above, the fluorine gold mica

was replaced with 20% natural mica that passed through a 200 mesh. The rest of the composition is the same as in (A).

Coating A and B were each applied on one surface of an electrical insulating glass cloth (JIS R3414) ECG 30 A (plain woven, 0.3 mm in thickness) in an amount of 400 g/m², blow dried for 30 minutes, subsequently cured by heating at 180°C for 30 minutes to form a coating film 0.27 mm in thickness, and the film was used as a sample bundling tape for fire-resistant electrical wires. Coated tapes A and B did not develop a fold, even when bent at a 180° angle. 10 heat-resistant electrical wires (22 ml of cross-linked polyethylene electrical wires) were bundled together and wrapped three times with the tape and heated with a Bunsen burner so that the surface temperature of the tape reached about 900 ~ 1,000°C. Coating films A and B were both nonflammable, a ceramic film had developed on the heated area.

Example 3

The same mica glass and fluorine gold mica as in Example 2 were used.

(A) A coating was prepared with, on the basis of weight, 250 parts of 1,1,1-trichlorethylene as the solvent and 100 parts of a composition comprising 30% silicone resin (solid

basis; KR-275 of Shin Etsu Chemical Co., Ltd.), 25% mica glass that passed through a 325 mesh, 25% fluorine gold mica that passed through a 200 mesh, 15% phosphate frit (softening temperature of 650°C) that passed through a 200 mesh, 1% dispersing agent, and 1% coating film modifier.

Said coating was applied on one surface of an iron sheet 100 mm x 100 mm x 1.5 mm in size, blow dried for approximately 30 minutes, and subsequently cured by heating at 180°C for 30 minutes to form a coating film 0.15 mm in thickness. The iron sheet was heated in an electrical furnace from 200°C to 500°C in 60 minutes, from 500°C to 900°C in 30 minutes, and at 900°C for 30 minutes. The coating film on the iron sheet was an enamel-like ceramic film that was milky white in color. A heating-cooling test was performed, wherein placement in a 500°C electric furnace for 10 minutes, removal therefrom into air, and cooling as is for 10 minutes constituted one cycle. Although the test was repeated for 20 cycles, no damage was observed on the coating film.

(b) A coating was prepared with, on the basis of weight, 250 parts of combined xylene-MIBK solvent (7:3) as the solvent and 100 parts of a composition comprising 40% epoxy-altered silicone resin (solid basis; 81001 of Shin Etsu Chemical Co., Ltd.), 20% mica glass that passed

through a 325 mesh, 15% natural mica that passed through a 200 mesh, 8 % ceramic black that passed through a 325 mesh, 1% dispersing agent, and 1% coating film modifier. Said coating was applied on one surface of a copper sheet 200 mm x 200 mm x 2 mm in size, blow dried for approximately 2 hours, and subsequently cured by heating at 150°C for 30 minutes. The coated surface was heated with a gas burner for 30 minutes so that the surface temperature will reach from 550°C ~ 600°C, and thereby formed a black ceramic coating film. Although it was heated in a gas furnace so

/5

that the surface of the ceramic coating film will be 300°C ~ 350°C at all times for 300 hours, the coating film did not show any signs of damage, such as cracks and peeling.